

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shigeru EMOTO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER, DEVELOPER INCLUDING THE TONER, CONTAINER CONTAINING THE TONER OR  
THE DEVELOPER AND METHOD OF PRODUCING THE TONER

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY  
Japan

APPLICATION NUMBER  
2002-349008

MONTH/DAY/YEAR  
November 29, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Richard L. Treanor

Registration No. 36,379

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 2 9 日

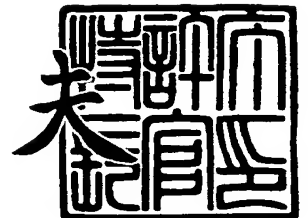
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 4 9 0 0 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 4 9 0 0 8 ]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社リコー

2 0 0 3 年 1 0 月 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 6 4 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 0206696

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、現像剤及びトナー容器

【請求項の数】 17

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 江本 茂

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 八木 慎一郎

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 霜田 直人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 近藤 麻衣子

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 佐々木 文浩

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 樋口 博人

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 富田 正実

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

【氏名】 市川 智之

## 【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

## 【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、現像剤及びトナー容器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも、2つのバインダー樹脂、着色剤、離型剤からなり、表面に樹脂微粒子を有し、第二のバインダー樹脂のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $40^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$  であり、第二バインダー樹脂と第一のバインダー樹脂との重量比が  $5/95 \sim 40/60$  であり、樹脂微粒子のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $50 \sim 90^\circ\text{C}$  であり、該樹脂微粒子のトナー表面被覆率が  $50 \sim 100\%$  であり、且つトナーの  $80^\circ\text{C}$  の貯蔵弾性率 ( $G'_{80}$ ) と  $180^\circ\text{C}$  の貯蔵弾性率 ( $G'_{180}$ ) の比  $G'_{80}/G'_{180}$  が  $100 \sim 1000$  であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】  $G'_{80}$  の値が  $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^7$  (Pa)  $G'_{180}$  の値が  $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3$  (Pa)、であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】  $G'_{80}$  の値が  $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$  (Pa)、 $G'_{180}$  の値が  $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3$  (Pa) であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 該第一のバインダー樹脂の主成分がポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 該第二のバインダー樹脂の主成分が変性ポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $4.0 \sim 7.0 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) の比  $D_v/D_n$  が  $1.00 \sim 1.20$  の範囲であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 該トナーが、有機溶媒中に活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂からなるトナーバインダー成分を含むトナー組成物を溶解又は分散させて形成した溶解又は分散物を、樹脂微粒子を含む水系媒体

中で活性水素基を有する化合物と反応させ、得られた分散物から溶媒を除去し、かつトナー表面に付着した余剰の該樹脂微粒子を洗浄・脱離して得られることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 該トナー中の第一のバインダー樹脂の酸価が、 $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 10】 該樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂からなることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 11】 該樹脂微粒子の粒径が、 $5 \sim 200 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 12】 該樹脂微粒子の重量平均分子量が、 $1000 \sim 10$ 万であることを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 13】 該トナー粒子の平均円形度が、 $0.940 \sim 1.000$ であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 14】 該トナーが紡錘形状であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 15】 該トナーは紡錘形状であって、長軸  $r_1$  と短軸  $r_2$  との比 ( $r_2/r_1$ ) が  $0.5 \sim 0.8$  で、厚さ  $r_3$  と短軸  $r_2$  との比 ( $r_3/r_2$ ) が  $0.7 \sim 1.0$  で表されることを特徴とする請求項 14 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 16】 請求項 1～15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーとキャリアよりなる現像剤。

【請求項 17】 請求項 1～15 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーまたは現像剤を収納したトナー容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真や静電記録などにおいて、潜像担持体（例えば感光体など）の表面に形成された静電荷像を顕像化する静電荷像現像用トナー、現像剤及びトナー容器に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

電子写真方式等において加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら被定着シートを通過せしめることによりトナー像の定着を行なうものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シート上のトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができる。

#### 【0003】

加熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態、加圧下で接触する為に、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着し転移し、次の被定着シートにこれが再転移し、被定着シートを汚す、いわゆるオフセット現象は定着速度、定着温度の影響を大きく受ける。一般に定着速度が遅い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的低温で設定され、定着速度が速い場合は、加熱ローラーの表面温度は比較的高温で設定される。これは、トナーを定着させる為に加熱ローラーからトナーに与える熱量を、定着速度によらずほぼ一定にするためである。

#### 【0004】

被定着シート上のトナーは、何層かのトナー層を形成している為、特に定着速度が速く、加熱ローラーの表面温度が高い系においては、加熱ローラーに接触するトナー層と被定着シートに接触している最下層のトナー層との温度差が大となる為に、加熱ローラーの表面温度が高い場合には、最上層のトナーがオフセット現象を起こしやすく、加熱ローラーの表面温度が低い場合は、最下層のトナーは十分に溶けない為に、被定着シートにトナーが定着せず低温オフセットという現象が起きやすい。

#### 【0005】

この問題を解決する方法として、定着速度が速い場合には、定着時の圧力を上

げ、被定着シートヘトナーをアンカーリングさせる方法が、通常行われている。この方法だと、加熱ローラー温度をある程度下げることができ、最上トナー層の高温オフセット現象を防ぐことは可能となる。しかし、トナーにかかるせん断力が非常に大となる為に、被定着シートが定着ローラーに巻きつき、巻きつきオフセットが発生したり、定着ローラーから被定着シートを分離するための分離爪の分離あとが定着画像に出現しやすい。さらには、圧力が高いがゆえに、定着時にライン画像が押しつぶされたり、トナーが飛びちったりして定着画像の画質劣化を生じ易い。

#### 【0006】

また、高速定着では、一般的には、低速定着の場合より熔融粘度の低いトナーを用い、加熱ローラーの表面温度を下げ定着圧力を下げることにより、高温オフセットや巻きつきオフセットを防止しつつ、トナー像を定着している。しかし、このような熔融粘度の低いトナーを低速定着に用いると、高温でオフセット現象が発生しやすい。

#### 【0007】

このように定着においては、低速から高速まで適用できる定着温度領域の広い、耐オフセット性にすぐれたトナーが待望されている。

#### 【0008】

一方、高画質を得るために、トナーの小粒径化が進められ、これにより、画像の解像力や鮮映度が上がるが、その一方で、小粒径のトナーで形成したハーフトーン部の定着性が低下する。この現象は特に高速定着において、顕著である。これは、ハーフトーン部分のトナーののり量が少なく、被定着シートの凹部に転写されたトナーは、加熱ローラーから与えられる熱量が少なく、さらに定着圧力も、被定着シートの凸部によって凹部への圧力が抑制される為に悪くなるからである。ハーフトーン部分で被定着シートの凸部に転写されたトナーは、トナー層厚が薄い為に、トナー粒子1個当りにかかるせん断力はトナー層厚の厚いベタ黒部分に比べ大きいものとなり、オフセット現象が発生しやすく、低画質の定着画像となりやすい。

#### 【0009】



そこで、特開平 1 - 1 2 8 0 7 1 号公報（特許文献 1）には、ポリエステル樹脂を結着樹脂とし、9 5℃で特定の貯蔵粘性率を有する電子写真現像用トナーが開示されているが、いまだ定着性及び耐オフセット性を改善する必要がある。

#### 【0 0 1 0】

また、特開平 4 - 3 5 3 8 6 6 号公報（特許文献 2）には、貯蔵弾性率の降下開始温度が 1 0 0 ~ 1 1 0℃の範囲内にあり、1 5 0℃において特定の貯蔵弾性率を有し、損失弾性率のピーク温度が 1 2 5℃以上であるレオロジー特性を有する電子写真用トナーが開示されている。しかしながら、貯蔵弾性率及び損失弾性率ともに小さすぎ、かつ損失弾性率のピーク温度が高すぎるため、低温定着性は改善されず、貯蔵弾性率及び損失弾性率ともに低すぎるために、耐熱性が低い。

#### 【0 0 1 1】

また、特開平 6 - 5 9 5 0 4 号公報（特許文献 3）には、特定の構造を有するポリエステル樹脂をバインダー樹脂とし、トナーが 7 0 ~ 1 2 0℃で特定の貯蔵弾性率を有し、1 3 0 ~ 1 8 0℃で特定の損失弾性率を有する静電荷像現像用トナーが開示されている。しかしながら、7 0 ~ 1 2 0℃の貯蔵弾性率が大きく、1 3 0 ~ 1 8 0℃の損失弾性率は小さいために小粒径磁性トナーの場合には低温で定着されにくく、耐オフセット性も改善が望まれる。

#### 【0 0 1 2】

小粒径の磁性トナーの磁性体の含有量が多い場合に定着性の問題が顕著である。レオロジーの観点からすれば、トナーに含有される着色剤の増加は貯蔵弾性率及び損失弾性率を増大する傾向にあり、寒冷時、複写機の電源を投入した直後にとるコピーにおいて顕著に定着性が悪化する場合があります、改善を求められている。

#### 【0 0 1 3】

また、特開平 4 - 3 5 8 1 5 9 号公報（特許文献 4）には、ビニル系重合体と、軟化点の異なる 2 種のポリエチレンワックス及び／または軟化点の異なる 2 種のポリプロピレンワックスを含有し、一方が重合時に添加され、他方が混練時に配合されている電子写真用現像剤が開示されている。使用されるワックスの軟化点が 1 0 0℃以上と高く、かつ 2 種のワックスの軟化点の温度差が 2 ~ 2 0℃と

小さいために耐オフセット性にはすぐれるものの、低温定着性に劣る。

【0014】

また、特開平4-362953号公報（特許文献5）には、脱遊離脂肪酸カルナバワックス類と酸価10～30の酸化ライスワックスを含有するトナーが開示されている。このトナーの場合には低温定着性にはすぐれるものの、耐オフセット性、耐ブロッキング性が低く、トナーの流動性も低い。

【0015】

また、特開平6-130714号公報（特許文献6）には、線状ポリエステルを定着用樹脂として使用するとともに、離型剤として線状ポリエステルと同程度の軟化点を有するワックスと、線状ポリエステルより軟化点の高いワックスとを併用するトナーが開示されている。このトナーの場合には耐ブロッキング性、耐オフセット性ともに実用上問題ないレベルではあるが、使用されるワックスの融点が高く、低温定着性に劣る。

【0016】

また、特開平11-133665号公報（特許文献7）には流動性改良、低温定着性改良、ホットオフセット性改良目的にトナーバインダーとしてウレタン変性されたポリエステル（A）の伸長反応からなる実用球形度が0.90～1.00の乾式トナーが提案されている。また、小粒径トナーとした場合の粉体流動性、転写性に優れるとともに、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れた乾式トナー、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、かつ熱ロールへのオイル塗布を必要としない乾式トナーを提案している。

【0017】

またそのような乾式トナーを経済的に得る方法として、特開平11-149180号公報（特許文献8）、特開2000-292981号公報（特許文献9）ではイソシアネート基含有プレポリマーを伸長反応および／または架橋反応させたトナーバインダー、および着色剤からなる乾式トナーにおいて、該乾式トナーが、該（A）の水系媒体中でのアミン類（B）による伸長反応および／または架橋反応により形成された粒子からなることを特徴とする乾式トナーおよびその製

法を提案している。

【0018】

ところが、特開平11-133665号公報ではバインダーとしてウレアー反応を使用した工法を採用することは新規な特徴と効果を埋み出すが、粉碎工法であり更に定着性については十分低温定着トナーとなっていないし、小粒径、球形の形状制御についても具体的な条件が盛り込まれていない。また特開平11-149180号公報、特開2000-292981号公報では水中造粒におけるトナー製法であるが水中で粒子化する場合、油相中の顔料が水相界面で凝集し体積抵抗の低下や顔料の不均一化が起り基本的なトナー性能による問題を発生させる。またオイルレスを達成させさらに小粒径、形状制御を同時に達成させマシーン上で使用するためには狙いの形状や狙いの特性がなければ効果が発揮できない。それぞれの公報には記載されていないので課題に対し効果の発揮がむずかしい。特に水中造粒で粒子化したトナー粒子はトナー表面に顔料やワックスが粒子表面に集まりやすく粒径が6  $\mu$ m位以下になるとトナー粒子の非表面積が大きく高分子設計の他粒子表面設計が所望の帯電特性や定着特性を得る場合重要となる。

【0019】

【特許文献1】

特開平1-128071号公報

【特許文献2】

特開平4-353866号公報

【特許文献3】

特開平6-59504号公報

【特許文献4】

特開平4-358159号公報

【特許文献5】

特開平4-362953号公報

【特許文献6】

特開平6-130714号公報

【特許文献7】

特開平 11-133665 号公報

【特許文献 8】

特開平 11-149180 号公報

【特許文献 9】

特開 2000-292981 号公報

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供するものである。また、本発明の他目的は、電源投入直後から良好に定着し得、更に、低電力容量において良好に定着し静電荷像現像用トナーを提供するものである。また、本発明の他の目的は、低速から高速画像形成装置に至るまで、巾広い離型性を得、かつ耐オフセット性、耐ブロッキング性、流動性にすぐれた静電荷像現像用トナーを提供するものである。さらに、本発明の他の目的は、低速から高速画像形成装置に至るまで、カブリがなく、高濃度、且つ高精細の画像が得られる静電荷像現像用トナー、このトナーとキャリアとからなる二成分現像剤、及び該トナー又は該二成分現像剤を収納したトナー容器を提供するものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば下記 (1) ~ (15) が提供される。

(1) 少なくとも、2つのバインダー樹脂、着色剤、離型剤からなり、表面に樹脂微粒子を有し、第一のバインダー樹脂のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $40^{\circ}\text{C}$  ~  $55^{\circ}\text{C}$  であり、第二バインダー樹脂と第一のバインダー樹脂との重量比が  $5/95$  ~  $40/60$  であり、樹脂微粒子のガラス転移点 ( $T_g$ ) が  $50^{\circ}\text{C}$  ~  $90^{\circ}\text{C}$  であり、該樹脂微粒子のトナー表面被覆率が  $50\sim 100\%$  であり、且つトナーの  $80^{\circ}\text{C}$  の貯蔵弾性率 ( $G'_{80}$ ) と  $180^{\circ}\text{C}$  の貯蔵弾性率 ( $G'_{180}$ ) の比  $G'_{80}/G'_{180}$  が  $100\sim 1000$  であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0022】

(2)  $G'_{80}$  の値が  $1\times 10^5\sim 5\times 10^7$  (Pa)  $G'_{180}$  の値が  $5\times 1$

$0.2 \sim 3 \times 10^3$  (Pa)、であることを特徴とする前記 (1) 記載の静電荷像現像用トナー。

【0023】

(3)  $G'_{80}$  の値が  $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$  (Pa)、 $G'_{180}$  の値が  $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3$  (Pa) であることを特徴とする前記 (1) または (2) 記載の静電荷像現像用トナー。

【0024】

(4) 該第一のバインダー樹脂の主成分がポリエステル樹脂であることを特徴とする前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0025】

(5) 該第二のバインダー樹脂の主成分が変性ポリエステル樹脂であることを特徴とする前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0026】

(6) 体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $4.0 \sim 7.0 \mu m$  であることを特徴とする前記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0027】

(7) 体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) の比  $D_v/D_n$  が  $1.00 \sim 1.20$  の範囲であることを特徴とする前記 (1) ～ (6) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0028】

(8) 該トナーが、有機溶媒中に活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステル系樹脂からなるトナーバインダー成分を含むトナー組成分を溶解又は分散させて形成した溶解又は分散物を、樹脂微粒子を含む水系媒体中で活性水素基を有する化合物と反応させ、得られた分散物から溶媒を除去し、かつトナー表面に付着した余剰の該樹脂微粒子を洗浄・脱離して得られることを特徴とする前記 (1) ～ (7) のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【0029】

(9) 該トナー中の第一のバインダー樹脂の酸価が、 $1 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする前記 (1) ～ (8) のいずれかに記載の静電荷像現像用ト

ナー。

**【0030】**

(10) 該樹脂微粒子が、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及びポリエステル樹脂の中から選ばれる少なくとも1種の樹脂からなることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

**【0031】**

(11) 該樹脂微粒子の粒径が、5～200nmであることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

**【0032】**

(12) 該樹脂微粒子の重量平均分子量が、1000～10万であることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

**【0033】**

(13) 該トナー粒子の平均円形度が、0.960～1.000であることを特徴とする前記(1)～(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

**【0034】**

(14) 該トナーが紡錘形状であることを特徴とする前記(1)～(12)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

**【0035】**

(15) 該トナーは紡錘形状であって、長軸 $r_1$ と短軸 $r_2$ との比( $r_2/r_1$ )が0.5～0.8で、厚さ $r_3$ と短軸 $r_2$ との比( $r_3/r_2$ )が0.7～1.0で表されることを特徴とする前記(14)記載の静電荷像現像用トナー。

**【0036】**

(16) 前記(1)～(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーとキャリアよりなる現像剤。

**【0037】**

(17) 前記(1)～(15)のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーまたは現像剤を収納したトナー容器。

**【0038】**

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(トナー粒子構成とトナー品質)

本発明者らはトナーの流動性、転写性、定着性、ホットオフセット性、高画質、耐熱保存性について鋭意検討したところ、第一の変性されていないバインダー樹脂としてガラス転移点が $40^{\circ}\text{C} \sim 55^{\circ}\text{C}$ であって水中で造粒されたトナー粒子表面が第二のバインダー樹脂である変性ポリエステルにより適度に覆われトナー内部は低 $T_g$ バインダー樹脂であり、表面は変性ポリエステルを構成した傾斜構造をとること、及びトナー表面にガラス転移点が $50^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ である分散微粒子が被覆率 $50\%$ 以上トナー粒子を被覆すること、且つその時のトナーの $80^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率 $G'_{80}$ の値と $180^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率 $G'_{180}$ の比( $G'_{80}/G'_{180}$ )が $100 \sim 1000$ であることで低温定着性と離型性、小粒径化と顔料高分散化による高画質化、低温定着と保存によるブロッキングの相反する特性の回避可能な優れたトナーができることを見出した。トナーの $80^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率 $G'_{80}$ の値が $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^7$  (Pa)、 $180^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率 $G'_{180}$ の値が $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3$  (Pa)である。特に定着性を更に低温側にするためには $G'_{80}$ の値が $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$  (Pa)、 $G'_{180}$ の値が $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^3$  (Pa)であることが必要である。

図1は本発明のトナー粒子構成の模式図を表わしたものである。

【0039】

$80^{\circ}\text{C}$ における貯蔵粘弾性 $G'_{80}$ の値と $180^{\circ}\text{C}$ における貯蔵弾性率 $G'_{180}$ の比が $G'_{80}/G'_{180}$ が $100 \sim 1000$ であることで低温定着性と離型性、小粒径化と顔料高分散化による高帯電化、高画質化の優れたトナーができる理由は低温定着性の目安として $80^{\circ}\text{C}$ 付近ではすでに軟化を始め定着可能な弾性レベルまでに達し、 $180^{\circ}\text{C}$ においては流動せず弾性を維持することでホットオフセット性が達成される。

【0040】

従来低温定着性を達成するためには $80^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の弾性を下げることは行われたが下げると $180^{\circ}\text{C}$ 付近で弾性が低下してしまうことにより広い離型性範

囲が得られなかった。特に 180℃の弾性を維持しつつ 80℃での弾性を下げる  
ことにより低温定着性が確保される。80℃における貯蔵粘弾性  $G'_{80}$  の値と  
180℃における貯蔵弾性率  $G'_{180}$  の比が  $G'_{80}/G'_{180}$  が 100 以  
下の弾性率を得ることは粒子形成上むずかしく、1000 以上は低温定着性が確  
保されない。

#### 【0041】

広い弾性は第一バインダー樹脂と第二バインダー樹脂の  $T_g$  とその粒子構成及  
び粒子外側に付着している樹脂微粒子の  $T_g$  により得られる。第一バインダー樹  
脂が低  $T_g$  レジンで粒子内部に存在し且つ、表面近傍に第二バインダー樹脂と樹  
脂微粒子が存在することにより内部低弾性バインダー、表面近傍は薄い弾性層が  
あるため得られる粘弾性カーブである。この擬似カプセル構造が低温定着と保存  
によるブロッキング抑制を果たす。

以下に粘弾性測定法を示す。

#### 【0042】

(粘弾性測定方法)

HAAKE 製 Rheo Stress RS50 を用いて平行プレートに  
サンプル径 20 mm、厚さ 2 mm を固定し周波数 1 Hz、温度 80～210℃、  
歪み 0.1、昇温速度 3℃/Min で測定する。

#### 【0043】

本発明のトナーは有機溶媒中に少なくとも、活性水素基を有する化合物と反応  
可能な変性ポリエステル系樹脂、着色剤、離型剤を溶解又は分散させ、該溶解又  
は分散物を水系媒体中では微粒子ポリマーの存在下で分散せしめ、アミン類から  
なる反応原料と重付加反応させ、得られた分散液の溶媒を除去することにより得  
られたトナーであって、体積平均粒径 ( $D_v$ ) が 4.0～7.0  $\mu\text{m}$  であることを  
特徴としている。特に小粒径においては低温定着とホットオフセット性は有利  
になる。

その理由は小粒径の場合、トナー粒子の熱伝導性の向上やペーパーの表面凹凸  
部分でのトナー粒子延展性向上によるものと考えられ、高い温度の離型性につい  
ては小粒径トナーほど表面近傍に離型剤が存在しやすくホットオフセット性に効



果を発揮するものと考えられる。

#### 【0044】

この粒子構成の乾式トナーはローラー定着やベルト定着において低温定着性と広い離型幅の目的を達成することができる。その理由は次のように考えられる。

ローラー定着やベルト定着における被定着シートへの定着はトナーの定着実効温度が昨今の省エネルギー化された複写機、プリンター、ファクシミリ等は70℃～100℃付近で開始していると推定される。トナーの熔融を可能にするためにはこの温度付近でトナーが流動を開始しなければならないので第一のバインダー樹脂が熔融を開始する。この時の特性として80℃の貯蔵弾性率を測定することにより定量的にトナー熔融状態を知ることができる。この温度は第一のバインダー樹脂のT<sub>g</sub>が40～55℃で達成できる。しかし40℃～50℃でのブロッキングに耐熱保存性に対しては対応できないので、トナー表面の結着樹脂はプレポリマーとアミン類を反応させたウレアー結合により高分子量化し、表面の一部は網目構造化し比較的ストレスに強い三次元化構造を有する第二のバインダー樹脂で形成するのが有利である。

#### 【0045】

しかし、この第二のバインダーは粒子表層に厚く存在する、または、硬いバインダー特性であるとトナー粒子内部からバインダー樹脂成分やワックス成分が染み出にくいので量は第二のバインダー樹脂成分／第一のバインダー樹脂成分の重量比は5／95～40／60であることが望ましい。

#### 【0046】

本発明において、つづいて、トナー粒子表面を帯電付与しやすくするためガラス転移点が50℃～90℃の樹脂微粒子で被覆率50～100％に樹脂微粒子を被覆させるのが効果的である。樹脂微粒子についても低温定着時第一のバインダー樹脂や離型剤であるワックスが十分染み出るようにするため樹脂微粒子はトナー中に5重量％以下、特に0.1～2重量％の範囲で存在させるのが良い。これにより、表面層の第二の樹脂や樹脂微粒子は定着時ロールの圧力と熱により十分内部から第一のバインダー樹脂やワックスが染み出すことができ良好なトナー構成となる。

## 【0047】

これはオイルレス化達成するためには離型性に効果あるワックスを分散させるが、この製法の場合ワックスを含むトナー組成物を最初にビーズミル等を使用し分散させるのでトナー中で均一化が可能であることから粉碎トナーに比較し粉碎界面に露出しにくく、また懸濁重合トナーのように内部に包含されることもないので低温定着性やトナーの流動性を確保するには好適な構造となる。

使用するワックスの融点は60℃～120℃の範囲好ましい。第一のバインダー成分としてはポリエステル樹脂が最も低温定着として効果がある。

## 【0048】

第一の変性されていないバインダー樹脂成分のT<sub>g</sub>が40℃未満の場合はトナー内部凝集力が弱く変形しやすく保存性が確保できない。また、T<sub>g</sub>が55℃を超えると低温定着性が低下する。第二バインダー樹脂／第一バインダー樹脂の重量比が5／95以下では表面の皮膜生成が足りず内部よりT<sub>g</sub>の低いバインダー樹脂成分が染みだしブロッキングしやすい。

## 【0049】

本発明においては、トナーの体積平均粒径(D<sub>v</sub>)は4～7μmであることが好ましい。

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、前記範囲よりも体積平均粒径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が前記範囲より多いトナーにおいても同様である。

逆に、トナーの粒子径が前記範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均

粒子径が 1.40 よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が 1.00 に近づくと、トナーの挙動の均一か、安定化、帯電量の均一化の面から好ましい。

#### 【0050】

$D_v / D_n$ （体積平均粒径／個数平均粒径の比）

個数平均粒径（ $D_n$ ）との比（ $D_v / D_n$ ）は 1.40 以下が適当であり、好ましくは 1.00～1.20 である。本発明の乾式トナーを用いることにより、二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現像ローラーへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

#### 【0051】

（樹脂微粒子）

本発明で使用される樹脂微粒子（トナー表面上に偏在する）は、ガラス転移点（ $T_g$ ）が 50～90℃であり、トナー粒子に対する被覆率が 50～100% であることが重要である。50%未満の場合第一バインダー樹脂の  $T_g$  が低いので耐熱保存性低下が起こりやすい。またガラス転移点（ $T_g$ ）が 50℃未満の場合、トナー保存性が悪化してしまい、保管時および現像機内でブロッキングを発生してしまう。ガラス転移点（ $T_g$ ）が 90℃以上の場合、樹脂微粒子がトナーの定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温度が上がってしまう。従って、十分な定着温度幅を確保できないため、低温定着システムの複写機では定着できない、または定着画像を擦ると剥がれてしまうといった不具合が発生する。更に好ましい範囲としては 50～70℃の範囲があげられる。

また、その重量平均分子量は 10 万以下であることが望ましい。好ましくは 5 万以下である。その下限値は、通常、4000 である。重量平均分子量が 10 万を超えるの場合、樹脂微粒子が定着紙との接着性を阻害してしまい、定着下限温

度が上がってしまう。

#### 【0052】

樹脂微粒子は水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂又はそれらの併用樹脂からなるものが好ましい。

#### 【0053】

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等が挙げられる。

樹脂微粒子において、その平均粒径は5～200nm程度であり、好ましくは20～300nmである。

#### 【0054】

（樹脂微粒子の被覆率）

本発明トナーにおける樹脂微粒子は、トナー形状（円形度、粒度分布など）を制御する（揃える）ために、その製造工程で添加される。本発明の樹脂微粒子はトナーの摩擦帯電性を良好にする機能を持っている。そこで、被覆率が50%未満では、トナーに十分な摩擦帯電特性を付与することができないため、十分な画像濃度を出せなかったり、地肌汚れを発生したりする。

樹脂微粒子の被覆率は、トナー表面の電子顕微鏡写真を画像解析装置を用いて、トナー表面に対する樹脂微粒子の被覆率を測定する。測定条件については後述する。

## 【0055】

(トナー粒子の円形度および円形度分布)

本発明のトナーは、特定の形状と形状の分布を有することが好ましく、平均円形度が0.94以下と低く、球形からあまりにも離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお、形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を实在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が0.940～1.000のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましいトナーは、平均円形度が0.940～0.960、さらに好ましくは0.945～0.955で、円形度が0.940未満の粒子が10%以下である。また、平均円形度が0.960超の場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こすことがある。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、カラー写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。この値はフロー式粒子像分析装置FPIA-2100（東亜医用電子社製）により平均円形度として計測した。具体的な測定方法は後述する。

## 【0056】

(紡錘形状トナー)

また、本発明において好適に用いられるトナーは、紡錘形状であることが好ましい。

トナー形状が一定しない不定形、又は扁平形状では粉体流動性が悪いことから、次のような課題を持つ。摩擦帯電が円滑に行えないことから地肌汚れ等の問題が発生しやすい。微小な潜像ドットを現像する際には、緻密で均一なトナー配置

をとりにくいことから、ドット再現性に劣る。静電転写方式では、電気力線の影響を受けにくく、転写効率が劣る。

#### 【0057】

トナーが真球に近い場合、粉体流動性が良すぎて、外力に対して過度に作用してしまうことから、現像及び転写の際に、ドットの外側にトナー粒子が飛び散りやすいといった問題がある。また、球形トナーでは、感光体上で転がりやすいことのために、感光体とクリーニング部材との間に潜り込みクリーニング不良となることが多いという問題点がある。

#### 【0058】

本発明の紡錘形状のトナーは、粉体流動性が適度に調節されているために、摩擦帯電が円滑に行われて地肌汚れを発生させることがなく、微小な潜像ドットに対して整然と現像され、その後、効率よく転写されてドット再現性に優れる。更に、その際の飛び散りに対しては、粉体流動性が適度にブレーキをかけて飛び散りを防いでいる。紡錘形状のトナーは球形トナーに比べて、転がる軸が限られていることから、クリーニング部材の下に潜り込むようなクリーニング不良が発生しにくい。

#### 【0059】

本発明の紡錘形状トナーは、長軸と短軸との比 ( $r_2/r_1$ ) が 0.5～0.8 で、厚さと短軸との比 ( $r_3/r_2$ ) が 0.7～1.0 で表される紡錘形状であることが好ましい (図2)。

長軸と短軸との比 ( $r_2/r_1$ ) が 0.5 未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性及び転写効率が劣るために高品位な画質が得られなくなる。

長軸と短軸との比 ( $r_2/r_1$ ) が 0.8 を越えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では特にクリーニング不良が発生することがある。また、厚さと短軸との比 ( $r_3/r_2$ ) が 0.7 未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのように飛び散りは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸との比 ( $r_3/r_2$ ) が 1.0 では、長軸を回転軸とする回転体となる。これに近い紡錘状形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球状でも

ない形状であって、双方の形状が有する摩擦帯電性、ドット再現性、転写効率、飛び散りの防止性、クリーニング性の全てを満足させる形状となる。

なお、 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ は、走査型電子顕微鏡（SEM）で、視野の角度を変えて写真を撮り、観察しながら測定した。

#### 【0060】

（変性されていない第一のバインダー樹脂）

バインダー樹脂の第一の変性されていないバインダー樹脂としては、従来の一般的な材料を使用することができる。従来、トナー製造に用いられるバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等があるが、通常のトナーにおいては、これらの中でもスチレンとアクリル酸エステルの共重合体からなる樹脂が最も一般的に使われている。これに対して、低温定着トナーにおいては、上述したような熱特性を満たしやすい樹脂である。ポリエステル樹脂は結着樹脂の軟化温度が低くガラス転移点が高いことにより、低温定着性と保存安定性に優れている。更にポリエステル樹脂のエステル結合と紙との親和性が良好であるため、耐オフセット性にも優れたトナーになる。

#### 【0061】

本発明の静電荷像現像用トナーの結着剤樹脂の主成分に用いられるポリエステル樹脂は、酸成分とアルコール成分の縮合反応、或いは環状エステルの開環反応により合成されるか、或いは、ハロゲン化合物とアルコール成分及び一酸化炭素により合成される。本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法においては、上記した高分子化合物溶液中で、ポリエステル樹脂の合成材料となるモノマーを組み合わせて重合させることによって、先に述べた優れた物性を有する本発明の静電荷像現像用トナーが容易に得られる。以下、ポリエステル樹脂の合成材料として用いられる各種モノマーについて説明する。

#### 【0062】

まず、アルコール成分及び酸成分としては、2価以上のものが好適に用いられる。

例えば、2価のアルコールとしては、エチレングリコール、トリエチレングリ

コール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等のジオール類；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のビスフェノールAアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。

#### 【0063】

3価以上のアルコールとしては、例えば、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、蔗糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタンジトリオール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

#### 【0064】

2価の酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、及びその他の2価の有機酸が挙げられる。又、3価の酸としては、例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-カルボキシメチルプロパン、テトラ(カルボキシメチル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸等が挙げられる。これら有機酸の酸無水物及び酸ハロゲン化物も合成上好ましい酸成分である。

#### 【0065】

これ以外の酸成分に相当する化合物としては、ハロゲン化合物を用いることができる。ハロゲン化物としては多ハロゲン化合物を使用するが、例えば、c i s



-1, 2-ジクロロエテン、trans-1, 2-ジクロロエテン、1, 2-ジクロロプロペン、2, 3-ジクロロプロペン、1, 3-ジクロロプロペン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、o-ジブロモベンゼン、m-ジブロモベンゼン、p-ジブロモベンゼン、o-クロロブロモベンゼン、ジクロロシクロヘキサン、ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、1, 8-ジクロロオクタン、1, 7-ジクロロオクタン、ジクロロメタン、4, 4'-ジブロモビニルフェノール、1, 2, 4-トリブロモベンゼン等が挙げられる。

#### 【0066】

本発明においては、ポリエステル樹脂の合成成分として、上記に挙げた酸成分とアルコール成分のどちらか一方に、少なくとも芳香環を有するものを使用することが好ましい。

#### 【0067】

酸成分とアルコール成分の使用比は、カルボキシル基1モル当量に対して、アルコール基0.9～1.5モル当量、好ましくは1.0～1.3モル当量の範囲であることが好ましい。なお、ここでいうカルボキシル基としては、上記に挙げた酸成分に相当する化合物であるハロゲン化物も含まれる。その他の添加剤としては、アミン成分を用いてもよい。具体的には例えば、トリエチルアミン、トリメチルアミン、N, N-ジメチルアニリン等が挙げられる。又、他の縮合剤、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド等を用いて反応を行ってもよい。

#### 【0068】

(活性水素基を有する化合物と反応可能な第二の変性されたポリエステル樹脂)

活性水素基を有する化合物と反応可能な反応性変性ポリエステル系樹脂(RMPE)(以下、ポリエステル系樹脂は単にポリエステルとも言う)には、例えば、インシアネート基等の活性水素と反応する官能基を有するポリエステルプレポリマー等が包含される。

本発明で好ましく使用されるポリエステルプレポリマーは、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)である。このイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)は、ポリオール(PO)とポリカルボン酸(

P C) の重縮合物でかつ活性水素基を有するポリエステルにポリイソシアネート (P I C) と反応させることによって製造される。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

#### 【0069】

ポリオールとしては、ジオール (D I O) および3価以上のポリオール (T O) が挙げられ、D I O 単独、またはD I O と少量のT O との混合物が好ましい。

#### 【0070】

ジオールとしては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ; ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。

#### 【0071】

3価以上のポリオールとしては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3価以上のフェノール類 (トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記3価以上の

ポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

#### 【0072】

ポリカルボン酸 (PC) としては、ジカルボン酸 (DIC) および3価以上のポリカルボン酸 (TC) が挙げられ、DIC単独、およびDICと少量のTCとの混合物が好ましい。

#### 【0073】

ジカルボン酸としては、アルキレンジカルボン酸 (コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など) ; アルケニレンジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸など) ; 芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。

#### 【0074】

3価以上のポリカルボン酸としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸 (トリメリット酸、ピロメリット酸など) などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル (メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど) を用いてポリオールと反応させてもよい。

#### 【0075】

ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基 [OH] とカルボキシル基 [COOH] の当量比  $[OH] / [COOH]$  として、通常  $2/1 \sim 1/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは  $1.3/1 \sim 1.02/1$  である。

#### 【0076】

ポリイソシアネート (PIC) としては、脂肪族ポリイソシアネート (テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど) ; 脂環式ポリイソシアネート (イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香族ジイソシアネート (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど) ; 芳香脂肪族ジイソシアネート ( $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリ

レンジイソシアネートなど) ; イソシアヌレート類 ; 前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの ; およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

#### 【0077】

ポリイソシアネートの比率は、イソシアネート基  $[\text{NCO}]$  と、水酸基を有するポリエステルの水酸基  $[\text{OH}]$  の当量比  $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$  として、通常  $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは  $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは  $2.5/1 \sim 1.5/1$  である。 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$  が5を超えると低温定着性が悪化する。 $[\text{NCO}]$  のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

末端にイソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のポリイソシアネート (PIC) 構成成分の含有量は、通常  $0.5 \sim 40$  重量%、好ましくは  $1 \sim 30$  重量%、さらに好ましくは  $2 \sim 20$  重量%である。 $0.5$  重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、 $40$  重量%を超えると低温定着性が悪化する。

#### 【0078】

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中の1分子当たり含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均  $1.5 \sim 3$  個、さらに好ましくは、平均  $1.8 \sim 2.5$  個である。1分子当たり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

#### 【0079】

前記イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) からは、これにアミン類 (B) を反応させることにより、ウレア変性ポリエステル系樹脂 (UMPE) を得ることができる。このものは、トナーバインダーとしてすぐれた効果を示す。

#### 【0080】

アミン類 (B) としては、ジアミン (B1)、3価以上のポリアミン (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)

、およびB 1～B 5のアミノ基をブロックしたもの (B 6) などが挙げられる。

#### 【0081】

ジアミン (B 1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4' -ジアミノ-3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。

3価以上のポリアミン (B 2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。

アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。

アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。

B 1～B 5のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記B 1～B 5のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。

これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B 1およびB 1と少量のB 2の混合物である。

#### 【0082】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど) 、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類 (B) 中のアミノ基 [NH<sub>x</sub>] の当量

比  $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  として、通常  $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは  $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは  $1.2/1 \sim 1/1.2$  である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$  が 2 を超えたり  $1/2$  未満では、ウレア変性ポリエステル分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。前記アミン類 (B) は、活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステルに対する活性水素基を有する化合物として作用する。

### 【0083】

本発明で用いるウレア変性ポリエステルは、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～1000 万、さらに好ましくは 3 万～100 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。ウレア変性ポリエステル等の変性ポリエステル単独の場合は、数平均分子量は、通常 20000 以下、好ましくは 1000～10000、さらに好ましくは 2000～8000 である。20000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

### 【0084】

(着色剤)

本発明で用いる着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー (10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー (GR、A、RN、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー (G、GR)、パーマネントイエロー (NCG)、バルカンファストイエロー (5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4R、パラレッド、ファ

イセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン BS、パーマネントレッド (F 2 R、F 4 R、F R L、F R L L、F 4 R H)、ファストスカーレット V D、ベルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン G X、パーマネントレッド F 5 R、ブリリアントカーミン 6 B、ピグメントスカーレット 3 B、ボルドー 5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F 2 K、ヘリオボルドー B L、ボルドー 10 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー (R S、B C)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーン B、ナフトールグリーン B、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

着色剤の含有量はトナーに対して通常 1～15 重量%、好ましくは 3～10 重量%である。

#### 【0085】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性または未変性ポリエステル樹脂の他に、ポリスチレン、ポリ p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換

体の重合体；スチレンーp-クロロスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ブチル共重合体、スチレンー $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

#### 【0086】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

#### 【0087】

(離型剤)

本発明のトナーに対しては、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。



ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。

#### 【0088】

本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5～1000 c p s が好ましく、さらに好ましくは10～100 c p s である。1000 c p s を超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。

トナー中のワックスの含有量は通常0～40重量%であり、好ましくは3～30重量%である。

#### 【0089】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系

染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

#### 【0090】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法等によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲、好ましくは、0.2～5重量部の範囲で用いられる。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

#### 【0091】

(外添剤)

本発明で得られた着色樹脂粒子（トナー）の流動性や現像性、帯電性を補助す

るための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $2\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $20\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの $0.01 \sim 5$ 重量%であることが好ましく、特に $0.01 \sim 2.0$ 重量%であることが好ましい。

#### 【0092】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

#### 【0093】

この他高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

#### 【0094】

このような外添剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

#### 【0095】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒

子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1  $\mu$ mのものが好ましい。

#### 【0096】

(バインダー樹脂の製造方法)

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。

ポリオールとポリカルボン酸を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネートを反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) を得る。さらにこのポリマー (A) にアミン類 (B) を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。

#### 【0097】

ポリイソシアネートを反応させる際およびイソシアネート基を有する (A) とアミン類 (B) を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなど) ; アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのポリイソシアネート (PIC) に対して不活性なものが挙げられる。ウレア結合で変性されていないポリエステル (PE) を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルの場合と同様な方法でこのPEを製造し、これを前記ウレア変性ポリエステルの反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

#### 【0098】

(トナーの製造)

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが、勿論これらに限定されることはない。

#### 【0099】

(水系媒体中でのトナー製造法)

水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

#### 【0100】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー（A）からなる分散体を、アミン類（B）と反応させて形成することができる。水系媒体中でウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成分を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。

#### 【0101】

プレポリマー（A）と他のトナー組成分である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

#### 【0102】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常  $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは  $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$  である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常  $0.1 \sim 5$  分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは  $40 \sim 98^\circ\text{C}$  である。高温なほうが、

ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

#### 【0103】

ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）を含むトナー組成分（組成物）100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー組成分の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

#### 【0104】

プレポリマー（A）からウレア変性ポリエステルを合成する工程は水系媒体中でトナー組成分を分散する前にアミン類（B）を加えて反応させても良いし、水系媒体中に分散した後にアミン類（B）を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合、製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

#### 【0105】

トナー組成分が分散された油性相を、水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N，N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

#### 【0106】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。

好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数 2～10 のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンイルグルタミン酸ジナトリウム、3- [オメガフルオロアルキル (C6～C11) オキシ] -1-アルキル (C3～C4) スルホン酸ナトリウム、3- [オメガフルオロアルカノイル (C6～C8) -N-エチルアミノ] -1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル (C11～C20) カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7～C13) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4～C12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N- (2ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6～C10) -N-エチルスルホンイルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6～C16) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

#### 【0107】

これら界面活性剤の商品名としては、サーフロン S-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

#### 【0108】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族 4 級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩

、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

### 【0109】

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸  $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸  $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸  $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオ



キシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### 【0110】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

#### 【0111】

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

#### 【0112】

さらに、トナー組成分を含む液体の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー（A）が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。

プレポリマー（A）100重量部に対する溶剤の使用量は、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部、さらに好ましくは25～70重量部である

。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

#### 【0113】

活性水素基を有する化合物と反応可能な変性ポリエステルに活性水素基を有する化合物としてのアミン類（B）を反応させる場合、その伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー（A）の有するイソシアネート基構造とアミン類（B）との組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

#### 【0114】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

#### 【0115】

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先

に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

#### 【0116】

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

#### 【0117】

（二成分現像剤用キャリア）

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。

磁性キャリアとしては、粒子径20～200 $\mu$ m程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニ

リデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。

#### 【0118】

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径  $1\ \mu\text{m}$  以下のものが好ましい。平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  を越えて大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

#### 【0119】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

#### 【0120】

本発明のトナー容器は、本発明のトナー又はトナーとキャリアを容器に収納することによって得られる。

#### 【0121】

#### 【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、ここでの部は重量基準である。

#### 【0122】

(樹脂粒子エマルションの合成)

#### 製造例 1

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水752部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)11部、スチレン91部、メタクリル酸81部、アクリル酸ブチル100部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度85℃まで昇温し6時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、85℃で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体

) の水性分散液〔微粒子分散液 1〕を得た。〔微粒子分散液 1〕を LA-920 で測定した体積平均粒径は、 $0.10\mu\text{m}$ であった。〔微粒子分散液 1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の  $T_g$  は  $64^\circ\text{C}$  であった。

### 【0123】

(水相の調製)

#### 製造例 2

水 1050 部、〔微粒子分散液 1〕80 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.5% 水溶液 (エレミノール MON-7: 三洋化成工業製) 40 部、酢酸エチル 95 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1〕とする。

### 【0124】

(バインダー樹脂 1 ポリエステルの合成)

#### 製造例 3

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 220 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 561 部、テレフタル酸 218 部、ジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧  $210^\circ\text{C}$  で 8 時間反応し、さらに  $20\sim 65\text{mmHg}$  の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水フタル酸 45 部を入れ、 $180^\circ\text{C}$ 、常圧で 2 時間反応し、〔低分子ポリエステル 1〕を得た。〔低分子ポリエステル 1〕は、数平均分子量 2200、重量平均分子量 7700、 $T_g$   $43^\circ\text{C}$ 、酸価 25 であった。

### 【0125】

(プレポリマーの合成)

#### 製造例 4

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧  $210^\circ\text{C}$  で 8 時間反応し、さらに  $10\sim 15\text{mmHg}$  の減圧で 5 時間反応した〔中間体ポリエステル 1〕を得た。〔中間体ポリエステル 1〕は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 10500

、Tg 57℃、酸価 0.5、水酸基価 49 であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 411 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、酢酸エチル 500 部を入れ 100℃で 5 時間反応し、[プレポリマー 1] を得た。[プレポリマー 1] の遊離イソシアネート重量%は、1.43% であった。

#### 【0126】

(ケチミンの合成)

##### 製造例 5

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50℃で 5 時間反応を行い、[ケチミン化合物 1] を得た。[ケチミン化合物 1] のアミン価は 418 であった。

#### 【0127】

(マスターバッチの合成)

##### 製造例 6

カーボンブラック（キャボット社製、モーガル L）：40 部、結着樹脂：ポリエステル樹脂（製造例 3）60 部、水：30 部をニーダーにてプレ分散し、顔料凝集体中に水が染み込んだ混合物を得た。これをロール表面温度 110℃に設定した 2 本ロールにより 45 分間混練を行ない、パルベライザーで 1mmφの大きさに粉碎し、[マスターバッチ 1] を得た。

#### 【0128】

(油相の作成)

##### 製造例 7

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[バインダー樹脂 1 ポリエステル] 378 部、ライスワックス 110 部、CCA（サリチル酸金属錯体 E-81：オリエント化学工業）22 部、酢酸エチル 900 部を仕込み、攪拌下 80℃に昇温し、80℃のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 1] を得た。

[原料溶解液 1] 1000 部を容器に移し、TK ホモミキサー（特殊機化製）

にて、カーボンブラック、ワックスの分散を攪拌回転数12000回転で30分  
行つた。次いで、[バインダー樹脂1 ポリエステル] の65%酢酸エチル溶液1  
000部加え、上記条件のホモミキサーにて攪拌し、[顔料・ワックス分散液1  
] を得た。

### 【0129】

#### 実施例1

[顔料・ワックス分散液1] 648部、[プレポリマー1] を154部、[ケ  
チミン化合物1] 6.6部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で7  
，000rpmで1分間混合した後、容器に[水相1] 1200部を加え、TK  
ホモミキサーで、回転数13，000rpmで30分間混合し[乳化スラリー1  
] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー1] を投入し、30  
℃で8時間脱溶剤した後、45℃で4時間熟成を行い、[分散スラリー1] を得  
た。[分散スラリー1] は、体積平均粒径 $5.40\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $4.40\mu\text{m}$ （マルチサイザーIIで測定）であった。

### 【0130】

（洗浄⇒乾燥）

[乳化スラリー1] 100部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回  
転数12，000rpmで10分間）した後濾過した。この操作を5回行い不純  
物除去とした。

[濾過ケーキ1] を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き $75\mu\text{m}$   
メッシュで篩い、体積平均粒径 $D_v 5.2\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $D_n 4.42\mu\text{m}$   
、 $D_v/D_n 1.18$ （マルチサイザーIIで測定）の[トナー1] を得た。

### 【0131】

#### 実施例2

実施例1での超音波アルカリ洗浄を1回にした以外は実施例1と同様にして体  
積平均粒径 $D_v 4.80\mu\text{m}$ 、個数平均粒径 $D_n 4.32\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n 1.11$ の[トナー2] を得た。

## 【0132】

## 実施例 3

実施例 1 での油相の作成時にライスワックスをキャンデリラワックスに変更以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。体積平均粒径  $D_v$  5.80  $\mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n$  5.17  $\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n$  1.12 の [トナー 3] を得た。

## 【0133】

(バインダー樹脂 2 ポリエステルの合成)

## 製造例 8

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 262 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 202 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 236 部、テレフタル酸 266 部、ジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧 210℃で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 34 部を入れ、180℃、常圧で 2 時間反応し、[低分子ポリエステル 2] を得た。[低分子ポリエステル 2] は、数平均分子量 1850、重量平均分子量 8520、Tg 53℃、酸価 20.7 であった。

## 【0134】

(油相の作成)

## 製造例 9

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[バインダー樹脂 2 ポリエステル] 349 部、カルナバワックス 110 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-81: オリエント化学工業製) 22 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃に昇温し、80℃のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃に冷却した。次いで容盤に [マスターバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 2] を得た。

[原料溶解液 2] 1324 部を容器に移し、TK ホモミキサーのにて 1000 RPM の条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 2] の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部加え、上記条件のホモミキサーにて、[顔料・ワックス分散液 2] を得た。



## 【0135】

## 実施例 4

実施例 1 での [顔料・ワックス分散液 1] の代わりに [顔料・ワックス分散液 2] を使用し、超音波を印加せずアルカリ洗浄 2 回した以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径  $5.10 \mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n 4.44 \mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n 1.14$  の [トナー 4] を得た。

## 【0136】

## 実施例 5

実施例 4 での超音波を印加せずアルカリ洗浄 1 回した以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径  $D_v 6.32 \mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n 5.37 \mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n 1.15$  の [トナー 5] を得た。

## 【0137】

(バインダー樹脂 3 ポリエステルの合成)

## 製造例 10

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 719 部、テレフタル酸 274 部、ジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で  $210^\circ\text{C}$  で 8 時間反応し、さらに  $20 \sim 65 \text{ mmHg}$  の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 7 部を入れ、 $180^\circ\text{C}$ 、常圧で 2 時間反応し、[バインダー樹脂 3 ポリエステル] を得た。[バインダー樹脂 3 ポリエステル] は、数平均分子量 3200、重量平均分子量 9200、 $T_g 54^\circ\text{C}$ 、酸価 8.5 であった。

## 【0138】

(油相の作成)

## 製造例 11

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[バインダー樹脂 3 ポリエステル] 378 部、カルナバワックス 110 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-81 : オリエント化学工業) 10 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下  $80^\circ\text{C}$  に昇温し、 $80^\circ\text{C}$  のまま 5 時間保持した後、1 時間で  $30^\circ\text{C}$  に冷却した。次いで容盤に [マスターバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合

し [原料溶解液 3] を得た。

[原料溶解液 3] 1324 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度  $1\text{ kg/h r}$ 、ディスク周速度  $6\text{ m/秒}$ 、 $0.5\text{ mm}$  ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 3] の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・ワックス分散液 3] を得た。

#### 【0139】

##### 実施例 6

実施例 1 での [顔料・ワックス分散液 1] の代わりに [顔料・ワックス分散液 3] を使用し、超音波を印加せずにアルカリ洗浄を 4 回した以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径  $D_v 5.80\text{ }\mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n 4.95\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n 1.17$  の [トナー 6] を得た。

#### 【0140】

##### 実施例 7

実施例 1 での [顔料・ワックス分散液 1] の代わりに [顔料・ワックス分散液 3] を使用し、超音波を印加せずアルカリ洗浄を 2 回した以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径  $D_v 6.20\text{ }\mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n 5.20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n 1.19$  の [トナー 7] を得た。

#### 【0141】

(バインダー樹脂 4 ポリエステルの合成)

##### 製造例 12

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 121 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 64 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 527 部、テレフタル酸 246 部、アジピン酸 48 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧  $230^\circ\text{C}$  で 8 時間反応し、さらに  $10\sim 15\text{ mmHg}$  の減圧で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 42 部を入れ、 $180^\circ\text{C}$ 、常圧で 2 時間反応し、[バインダー樹脂 4 ポリエステル] を得た。[バインダー

樹脂 4 ポリエステル] は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 14000、 $T_g$  48℃、酸価 27.3 であった。

#### 【0142】

(油相の作成)

#### 製造例 13

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[バインダー樹脂 4 ポリエステル] 378 部、カルナバワックス 110 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-84: オリエント化学工業) 22 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃ に昇温し、80℃ のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃ に冷却した。次いで容器に [マスターバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 4] を得た。

[原料溶解液 4] 1324 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 4] の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・ワックス分散液 4] を得た。

#### 【0143】

#### 実施例 8

実施例 1 での [顔料・ワックス分散液 1] の代わりに [顔料・ワックス分散液 4] を使用した以外は実施例 1 と同様にして体積平均粒径  $D_v$  4.80  $\mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n$  4.00  $\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n$  1.20 の [トナー 8] を得た。

#### 【0144】

#### 実施例 9

実施例 1 での [顔料・ワックス分散液 1] の代わりに [顔料・ワックス分散液 4] を使用し、超音波アルカリ洗浄を 1 回にした以外は実施例 9 と同様にして体積平均粒径  $D_v$  5.11  $\mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n$  4.45  $\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n$  1.15 の [トナー 9] を得た。

#### 【0145】

## 比較例 1

イオン交換水 709 g に 0.1 M- $\text{Na}_3\text{PO}_4$  水溶液 451 g を投入し 60℃ に加温した後、TK ホモミキサーを用いて 12,000 rpm にて攪拌した。これに 1.0 M- $\text{CaCl}_2$  水溶液 68 g を徐々に添加し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  を含む水系媒体を得た。スチレン 170 g、2-エチルヘキシルアクリレート 30 g、リーガル 400 R 10 g、パラフィンワックス (s. p. 70℃) 60 g、ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物 5 g、スチレン-メタクリル酸共重合体 (Mw 5 万、酸価 20 mg KOH/g) 10 g を TK 式ホモミキサーに投入、60℃ に加温し、12,000 rpm にて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 10 g を溶解し、重合性単量体系を調製した。前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、60℃、 $\text{N}_2$  雰囲気下において、TK ホモミキサーにて 10,000 rpm で 20 分間攪拌し、重合性単量体系を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、60℃ で 3 時間反応させた後、液温を 80℃ とし、10 時間反応させた。

重合反応終了後冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、濾過、水洗、乾燥をして、体積平均粒径  $D_v$  6.30  $\mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n$  5.65  $\mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n$  1.12 の [トナー 10] を得た。

【0146】

## 比較例 2

(ワックス粒子水性分散液の調製)

## 製造例 14

1000 ml の攪拌装置、温度センサー、窒素導入管及び冷却管付き 4 頭コルベンに脱気した蒸留水 500 ml にニューコール 565 C (日本乳化剤社製) 28.5 g、キャンデリアワックス No. 1 (野田ワックス社製) 185.5 g を添加し窒素気流下攪拌を行いつつ、温度を昇温した。内温 85℃ の時点で 5 N-水酸化ナトリウム水溶液を添加しそのまま 75℃ まで昇温した後、そのまま 1 時間加熱攪拌を続け、室温まで冷却し [ワックス粒子水性分散液 1] を得た。

【0147】

## (着色剤水性分散液の調製)

カーボンブラック（商品名：モーガル L、キャボット社製）100 g、ドデシル硫酸ナトリウム 25 g を蒸留水 540 ml に添加し、十分攪拌を行った後、加圧型分散機（MINI-LAB：ラーニー社製）を用い、分散を行い〔着色剤分散液 I〕を得た。

## 【0148】

## (バインダー微粒子水性分散液の合成)

## 製造例 15

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 1 L の 4 頭コルベに蒸留水 480 ml、ドデシル硫酸ナトリウム 0.6 g、スチレン 106.4 g、n-ブチルアクリレート 43.2 g、メタクリル酸 10.4 g を添加し攪拌を行いながら窒素気流下 70℃まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 2.1 g を 120 ml の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 70℃、3 時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔高分子量バインダー微粒子分散液 1〕を得た。

攪拌装置、冷却管、温度センサー及び窒素導入管を装着した 5 L の 4 頭コルベに蒸留水 2400 ml、ドデシル硫酸ナトリウム 2.8 g、スチレン 620 g、n-ブチルアクリレート 128 g、メタクリル酸 52 g 及び t e r t -ドデシルメルカプタン 27.4 g を添加し攪拌を行いながら窒素気流下 70℃まで昇温した。ここで過硫酸カリウム 11.2 g を 600 ml の蒸留水に溶解した開始剤水溶液を添加し、窒素気流下 70℃、3 時間攪拌を行い、重合を完結させた後室温まで冷却し、〔低分子量バインダー微粒子分散液 2〕を得た。

## 【0149】

## (トナーの合成)

## 製造例 16

攪拌装置、冷却管、温度センサーを備えた 1 L セパラブルフラスコに、〔高分子量バインダー微粒子分散液 1〕47.6 g、〔低分子量バインダー微粒子分散液 2〕190.5 g、〔ワックス粒子水性分散液 1〕を 7.7 g、〔着色剤分散液 I〕を 26.7 g 及び蒸留水 252.5 ml を加え混合攪拌した後、5 N-水

酸化ナトリウム水溶液を用い  $pH = 9.5$  に調節を行った。更に攪拌下、塩化ナトリウム 50 g を蒸留水 600 ml に溶解した塩化ナトリウム水溶液、イソプロパノール 77 ml 及びフルオラード FC-170C（住友 3M 社製：フッ素系ノニオン界面活性剤）10 mg を 10 ml の蒸留水に溶解した界面活性剤水溶液を順次添加し、内温を  $85^{\circ}\text{C}$  まで上昇させ 6 時間反応を行った後、室温まで冷却した。この反応液を 5 N-水酸化ナトリウム水溶液を用い  $pH = 13$  に調整した後、濾過を行い、更に蒸留水に再懸濁を行い濾過、再懸濁を繰り返し、洗浄を行った後乾燥し、体積平均粒径  $D_v 6.52\ \mu\text{m}$ 、個数平均粒径  $D_n 5.31\ \mu\text{m}$ 、 $D_v/D_n 1.23$  の〔トナー 11〕を得た。

#### 【0150】

前記のようにして得られた各トナー 100 部に疎水性シリカ 0.7 部と、疎水化酸化チタン 0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値については表 1 に示した。

外添剤処理を施したトナー 5 重量%とシリコーン樹脂を被覆した平均粒子径が  $40\ \mu\text{m}$  の銅-亜鉛フェライトキャリア 95 重量%からなる現像剤を調製し、毎分 A4 サイズの用紙を 45 枚印刷できるリコー製 *image Neo 450* を用いて、連続印刷して下記の基準で評価し、表 2、表 3 に示した。

#### 【0151】

（評価項目）

（a）粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター T A I I」を用い、アパーチャー径  $100\ \mu\text{m}$  で測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

#### 【0152】

（b）帯電量

現像剤 6 g を計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求める。トナー濃度は 4.5 ~ 5.5 wt % に調整する。

#### 【0153】

（c）定着性

リコー製 *imagio Neo 450* を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙（リコー製 タイプ 6200 及び NBS リコー製複写印刷用紙<135>）にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$  のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、普通紙でオフセットの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が 70% 以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

#### 【0154】

##### (d) 円形度

フロー式粒子像分析装置 *FPIA-2100*（東亜医用電子株式会社製）により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を 0.1～0.5 ml 加え、更に測定試料を 0.1～0.5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1～3 分間分散処理を行ない、分散液濃度を 3000～1 万個/ $\mu\text{l}$  として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

#### 【0155】

##### (e) 樹脂微粒子被覆率の測定方法

まず 5 万倍の倍率のトナー表面の電子顕微鏡写真を数視野撮る。その中から、なるべく傾きや亀裂のない表面を選び、ルーゼックス *III* 画像解析装置で、トナー表面に対する樹脂微粒子の被覆率を粒子の面積率で算出。50 粒子の平均値を被覆率とする。

#### 【0156】

##### (f) $T_g$ 測定法

$T_g$  の測定方法について概説する。 $T_g$  を測定する装置として、理学電機社製 *TG-DSC* システム *TAS-100* を使用した。

まず試料約 10 mg をアルミ製試料容器に入れ、それをホルダユニットにのせ、電気炉中にセットする。まず、室温から昇温速度  $10^\circ\text{C/min}$  で  $150^\circ\text{C}$  まです加熱した後、 $150^\circ\text{C}$  で 10 min 間放置、室温まで試料を冷却して 10 min

n 放置、窒素雰囲気下で再度 150℃まで昇温速度 10℃/min で加熱して DSC 測定を行った。T<sub>g</sub> は、TAS-100 システム中の解析システムを用いて、T<sub>g</sub> 近傍の吸熱カーブの接線とベースラインとの接点から算出した。

【0157】

(g) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度を X-Rite (X-Rite 社製) により測定。これを各色単独に 5 点測定し各色ごとに平均を求めた。

【0158】

(h) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 938 スペクトロデンシトメーター (X-Rite 社製) により測定。

【0159】

(i) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ (住友スリーエム (株) 製) で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 RD514 型で測定し、ブランクとの差が 0.01 以下のものを○ (良好)、それを越えるものを× (不良) として評価した。

【0160】

(j) フィルミング

現像ローラまたは感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。○がフィルミングがなく、△はスジ上のフィルミングが見られ、×は全体的にフィルミングがある。

【0161】



【表 1】

		トナ-粒径			円形度	被覆率 (%)	帯電量 (-μC/g)	微小 ドット 再現性	画像濃度		
		体積 平均 粒径 (μm)	個数 平均 粒径 (μm)	Dv/Dn					スタート	1 万 枚後	10 万 枚後
実施例 1	トナ- 1	5.21	4.42	1.18	0.951	85.0	23.5	◎	1.41	1.45	1.42
実施例 2	トナ- 2	4.80	4.32	1.11	0.953	69.0	24.1	◎	1.38	1.41	1.41
実施例 3	トナ- 3	5.80	5.17	1.12	0.957	85.0	25.4	◎	1.36	1.39	1.39
実施例 4	トナ- 4	5.10	4.44	1.15	0.949	75.0	26.5	◎	1.36	1.39	1.39
実施例 5	トナ- 5	6.32	5.37	1.18	0.945	84.0	27.8	◎	1.37	1.38	1.38
実施例 6	トナ- 6	5.80	4.95	1.17	0.956	68.0	25.9	○	1.39	1.41	1.42
実施例 7	トナ- 7	6.20	5.20	1.19	0.955	84.0	27.1	○	1.38	1.4	1.38
実施例 8	トナ- 8	4.80	4.00	1.20	0.954	82.0	24.2	◎	1.42	1.43	1.42
実施例 9	トナ- 9	5.11	4.45	1.15	0.956	75.0	25.1	○	1.41	1.41	1.41
比較例 1	トナ- 10	6.30	5.65	1.12	0.983	-	27.4	◎	1.28	-	-
比較例 2	トナ- 11	6.52	5.31	1.23	0.960	-	26.8	○	1.36	1.44	-

【0162】

【表 2】

地汚れ				クリーニング			フィルムシグ			帯電量(- $\mu$ C/g)			定着(°C)		総合 評価
スタート	1 万 枚後	10 万 枚後		スタート	1 万 枚後	10 万 枚後	10 万 枚後		スタート	1 万 枚後	10 万 枚後		定着 下限 温度	定着 上限	
0.01	0.01	0.00		○	○	○	○		30.1	29.5	30.3		140	220	○
0.01	0.00	0.01		○	○	○	○		31.6	30.2	31.7		140	220	○
0.00	0.00	0.01		○	○	○	○		30.5	30.6	31.2		130	220	○
0.00	0.00	0.00		○	○	○	○		32.6	30.5	30.1		135	220	○
0.00	0.00	0.01		○	○	○	○		33.6	30.2	29.4		150	230	○
0.01	0.00	0.00		○	○	○	○		31.9	30.7	30.4		145	230	○
0.00	0.00	0.01		○	○	○	○		34.2	31.5	29.7		150	220	○
0.01	0.01	0.00		○	○	○	○		32.6	33.2	32.7		140	220	○
0.00	0.00	0.00		○	○	○	○		33.3	32.8	32.6		140	220	○
0.02	-	-		×	-	-	-		32.5	-	-		190	200	×
0.02	0.41	-		○	○	-	-		34.6	16.7	-		175	225	×

【0163】

【表 3】

		粘弾性			定着(°C)		総合評価
		G' 80(Pa)	G' 180(Pa)	G' 80/G' 180			
請求項 1、2		$1 \times 10^5$ ~ $1 \times 10^7$	$5 \times 10^2$ ~ $3 \times 10^3$	100~3000	定着 下限 温度	ワレット	
請求項 3		$1 \times 10^5$ ~ $1 \times 10^6$					
実施例 1	トナ-1	$3.3 \times 10^6$	$1.2 \times 10^3$	2750	140	220	○
実施例 2	トナ-2	$1.5 \times 10^6$	$9.5 \times 10^2$	1579	140	220	○
実施例 3	トナ-3	$4.5 \times 10^5$	$7.5 \times 10^2$	600	130	220	○
実施例 4	トナ-4	$5.5 \times 10^5$	$1.1 \times 10^3$	500	135	220	○
実施例 5	トナ-5	$6.5 \times 10^6$	$2.5 \times 10^3$	2600	150	230	○
実施例 6	トナ-6	$3.1 \times 10^6$	$1.7 \times 10^3$	1824	145	230	○
実施例 7	トナ-7	$6.5 \times 10^6$	$2.7 \times 10^3$	2407	150	220	○
実施例 8	トナ-8	$2.0 \times 10^6$	$1.3 \times 10^3$	1538	140	220	○
実施例 9	トナ-9	$3.0 \times 10^6$	$1.1 \times 10^3$	2727	140	220	○
比較例 1	トナ-10	$5.5 \times 10^7$	$8.1 \times 10^2$	67901	190	200	×
比較例 2	トナ-11	$3.2 \times 10^7$	$2.3 \times 10^3$	13913	175	225	×

【0164】

## 【発明の効果】

本発明の静電荷像現像用トナーの使用によれば、低速から高速の画像形成装置においてスタート直後から良好な定着が行なえ、高画質の画像を得ることができ

る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

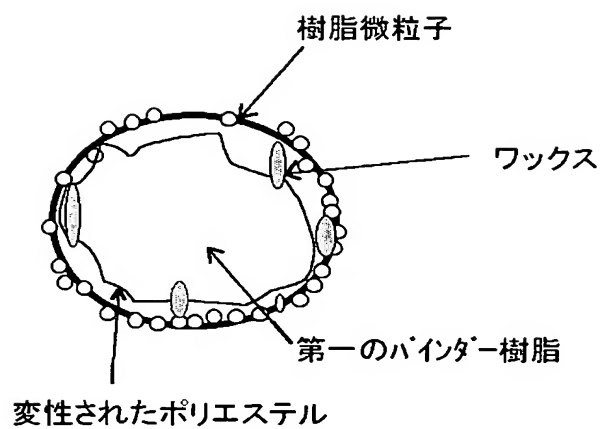
本発明の静電荷像現像用トナーの模式図である。

【図 2】

紡錘形状トナーを説明するための図である。

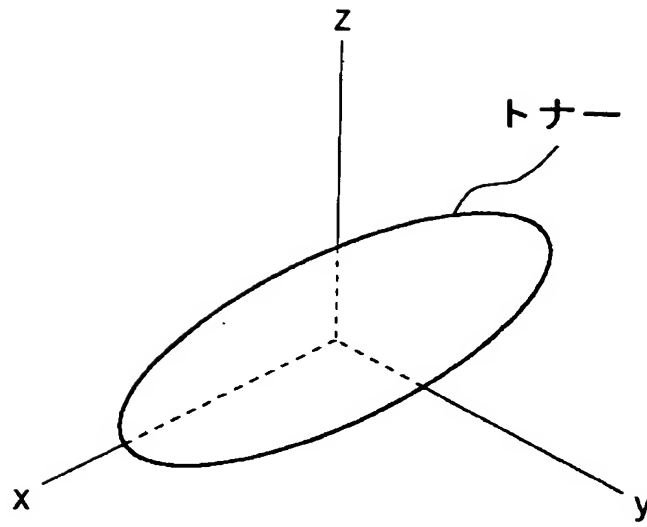
【書類名】 図面

【図 1】

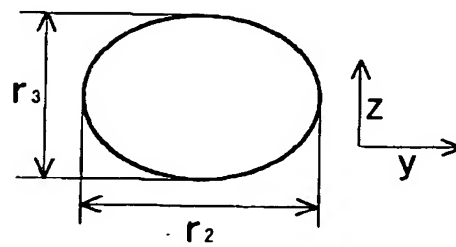
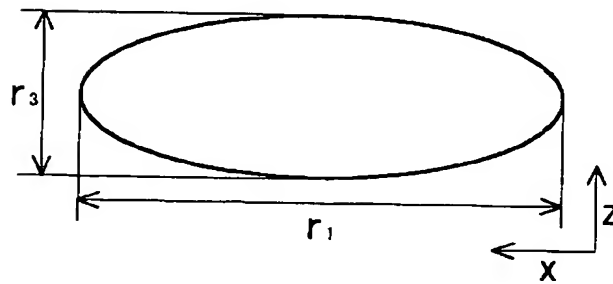


【図 2】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低速から高速の画像形成装置を用いて、画像形成操作直後から良好な定着が行なえ高画質の画像が得られる静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも、2つのバインダー樹脂、着色剤、離型剤からなり、表面に樹脂微粒子を有し、第一のバインダー樹脂のガラス転移点（ $T_g$ ）が40℃～55℃であり、第二バインダー樹脂と第一のバインダー樹脂との重量比が5／95～40／60であり、樹脂微粒子のガラス転移点（ $T_g$ ）が50～90℃であり、該樹脂微粒子のトナー表面被覆率が50～100%であり、且つトナーの80℃の貯蔵弾性率（ $G'_{80}$ ）と180℃の貯蔵弾性率（ $G'_{180}$ ）の比  $G'_{80}/G'_{180}$  が100～1000であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【選択図】 図1

特願 2002-349008

出願人履・歴情報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー